

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{SrMn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{3-d}$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Заспанова Ю.А.⁽¹⁾, Леонидов И.А.^(1,2)

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Оксидные материалы, в частности манганиты со структурой перовскита, привлекли значительный интерес из-за их применения в качестве катодных материалов в области твердооксидных топливных элементов. Введение кремния в манганиты вызывает образование кислородных вакансий и смешанную валентность марганца. Недопированный манганит стронция имеет гексагональную структуру и невысокие значения электропроводности, обусловленные содержанием в структуре октаэдров MnO_6 , соединенных между собой гранями.

Исследуемые образцы получали твердофазным синтезом из карбоната стронция и оксидов марганца и кремния при температурах 900–1380 °С с гомогенизацией продуктов на промежуточных стадиях синтеза. Результаты РФА показали образование однофазных манганитов гексагональной структуры с пространственной группой $P6_3/mmc$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и кубической структуры с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ ($x=0.175, 0.20$). Для образцов, имеющих гексагональную решетку характерно уменьшение параметров элементарной ячейки, а, следовательно, и объема с увеличением содержания кремния. Это связано с малым размером кремния (0.45 Å), который вызывает сжатие кристаллической решетки, несмотря на образование крупных ионов Mn^{3+} . Для образцов с более высоким содержанием кремния наблюдается увеличение параметров, которое обусловлено образованием дополнительного количества ионов Mn^{3+} .

В широких интервалах температуры измерены электропроводность (σ) и термоЭДС (S) четырехзондовым методом на постоянном токе. Определены энергии активации (E_σ , E_s), значения которых указывают на прыжковый механизм переноса электронов ($E_s < E_\sigma$). Отрицательные значения S свидетельствуют о наличии носителей заряда n-типа. Максимальное значение фактора мощности получено для $\text{SrMn}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_3$ около 400 °С, равное 261 $\text{кВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$. Увеличение фактора мощности с ростом температуры обусловлено активационным характером электропроводности, уменьшение его при высоких температурах связано с удалением кислорода в газовую фазу по реакции: $\text{O}^{2-} + 2\text{Mn}^{4+} = 2\text{Mn}^{3+} + \text{V}_\text{O} + 1/2\text{O}_2$, которое приводит к увеличению концентрации электронов, и соответственно, уменьшению абсолютных значений коэффициента Зеебека.

Результаты исследования показывают перспективность использования кремния в качестве модифицирующей добавки для регулирования электрофизических свойств манганитов $\text{SrMn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита.